

## 明 細 書

表面に官能基を有するポリオレフィン磁性微小粒子

技術分野

- [0001] 本発明は磁性微小粒子に関し、さらに詳しくは、粒子の表面にカルボキシル基などの官能基を有する磁性微小粒子に関する。

背景技術

- [0002] 従来、磁性粒子を包含した微小粒子は重合性単量体中に親油化処理した磁性粒子を分散し、これを懸濁重合法（例えば特許文献1）もしくは乳化重合法（例えば特許文献2）等により製造されてきた。さらに、粒子表面に有用なカルボキシル基を導入する方法が開示されている（特許文献3）。しかし、これらの方法はいずれも重合性単量体を出発原料に用いるため、添加した磁性粒子が重合反応を阻害する。このため磁性粒子含有量が制限されたり、生成する磁性微小粒子の粒子径も概ね $1\mu\text{m}$ 以下と小さくなる場合が多い。したがって、磁性粒子の含有量にかかわらず、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上の取り扱いが容易で表面積の大きな磁性微小粒子を効率よく製造することが求められている。また、これらの粒子は単量体を重合したままの状態であり、熱可塑性樹脂等で溶融成型した微小粒子に比べて緻密度が低く強酸や強アルカリの分散媒体中で溶媒が浸潤しやすい。また、使用される樹脂種としてスチレンもしくはスチレン誘導体を重合したものが多く、磁性粒子を包含していない状態でも密度が1より大きい。したがって磁性粒子を包含させた微小粒子はさらに重く、水系の分散媒中で使用する場合、沈降し易い等の不都合が生じる場合が多い。特に粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上では沈降しやすくなる。
- [0003] これに対して本発明者らは相溶性のない2種類の熱可塑性樹脂を溶融し海島構造をとるように分相させることで $0.1\sim 1000\mu\text{m}$ 好ましくは $5\sim 500\mu\text{m}$ からなる略球状の微小粒子を効率よく製造する方法（溶融分相法）を開発し（特許文献4）、種々の熱可塑性樹脂からなる微小粒子の製造を可能にした。また、この方法を基にこれらの微小粒子中に磁性粒子等の無機材料を包含させた複合微小粒子の製造方法を開発した（特許文献5）。しかしながらこれらの微小粒子表面は原料樹脂の特性がそのまま

反映されたものであり、表面に有用な官能基を多く保有するものではなかった。

[0004] 特許文献1:特開昭59-221302号公報

特許文献2:特公平3-57921号公報

特許文献3:特開平10-87711号公報

特許文献4:特開昭61-9433号公報

特許文献5:特開2001-114901号公報

### 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明が解決しようとする課題は、所望の磁性粒子を包含した微小粒子において取り扱いが容易で表面積が大きく、沈降しにくく、かつ緻密な粒子表面にカルボキシル基等の官能基を有する微小粒子を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明が解決しようとする課題は、項1の発明によって解決された。その好ましい実施態様である項2-項10と共に以下に記載する。

項1)少なくとも1種のポリオレフィン又はポリオレフィン共重合体および少なくとも1種の磁性材料を含み、密度が0.9乃至1.5g/ccであり、平均粒子径が0.5 $\mu$ m乃至1000 $\mu$ mの略球状粒子であって、該粒子表面に官能基を有することを特徴とする微小粒子、

項2)ポリオレフィンがポリプロピレン及び／又はポリエチレンであり、ポリオレフィン共重合体がプロピレンの共重合体及び／又はエチレンの共重合体である項1記載の微小粒子、

項3)官能基が、カルボキシル基、アミノ基、水酸基、スルホン酸基、及びグリシジル基よりなる群から選ばれた少なくとも1種である項1又は2記載の微小粒子、

項4)官能基が、(1)粒子に表面グラフト重合されたグラフトポリマー中の官能基、(2)粒子中に混練され粒子表面に存在する脂肪族炭化水素に結合した官能基、又は(3)ポリオレフィン共重合体の主鎖に共重合された単量体中の官能基である項3記載の微小粒子、

項5)平均粒子径が1.0 $\mu$ m乃至100 $\mu$ mである項1乃至4いずれか1つに記載の微

小粒子、

項6)密度が1.0乃至1.1g/ccである項1乃至5いずれか1つに記載の微小粒子、

項7)磁性材料が軟磁性材料である項1乃至6いずれか1つに記載の微小粒子、

項8)磁性材料が超常磁性体である項1乃至7いずれか1つに記載の微小粒子、

項9)軟磁性材料がマンガンジंकフェライト及び／又はニッケルジंकフェライトである項7記載の微小粒子、

項10)磁性材料の含有量が、微小粒子の総重量に対し10乃至25重量%である項1乃至9いずれか1つに記載の微小粒子。

### 発明の効果

[0007] 本発明によれば、沈降しにくく、表面に化学反応性の高い官能基を有する微小粒子が得られた。

### 発明を実施するための最良の形態

[0008] 本発明の微小粒子は、少なくとも1種のポリオレフィン又はポリオレフィン共重合体および少なくとも1種の磁性材料を含み、密度が0.9乃至1.5g/ccであり、平均粒子径が0.5  $\mu$ m乃至1000  $\mu$ mの略球状粒子であって、該粒子表面に官能基を有することを特徴とする。

本発明において「官能基」とは、重合体、共重合体、又は有機化合物の分子内に存在し、その化合物の特徴的な反応性の原因となるような原子又は原子団をいう。「略球状」とは、粒子の直交3軸の比が2以下のものをいう。本発明の微小粒子は真球状であることが好ましい。「真球状」とは、粒子の直交3軸の比が0.9～1.1のものをいう。本発明において、「粒子径」とは、粒子直径を意味する。また、「平均粒子径」とは、粒子直径の数平均をいう。

[0009] 以下に、本発明の微小粒子について詳しく説明する。

#### <樹脂材料>

本発明によれば、磁性材料を包含する微小粒子の材料としてはポリオレフィンが好ましい。ポリオレフィンの密度が0.83～0.95と小さいため磁性粒子添加後も粒子全体の密度を比較的小さく抑えることが可能となる。ポリオレフィンとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン、ポリ(1-ブテン)、ポリイソブチレン等が好まし

く、ポリプロピレン、ポリエチレンがより好ましく、ポリプロピレンが特に好ましい。これらのポリオレフィン、1種を単独で用いても、2種以上を併用しても良い。

[0010] また、樹脂材料として、ポリオレフィン又はポリオレフィン共重合体を用いることができる。ポリオレフィン共重合体としては、2種以上のオレフィンモノマーの共重合体、オレフィンモノマーと官能基を有するモノマーとの共重合体等が挙げられる。

オレフィンモノマーとしては、エチレン、プロピレン、メチルペンテン、1-ブテン、イソブチレン等が好ましく、エチレン、プロピレンがより好ましい。

オレフィンモノマー以外のモノマーとしては、アクリル酸等の官能基(カルボキシル基)を有するエチレン性不飽和化合物(「官能基を有するモノマー」ともいう。)、及び、酢酸ビニル等のアルカリ加水分解等の化学処理により水酸基等の官能基に変換可能なエチレン性不飽和化合物が好ましい。官能基を有するモノマーについては後に詳しく説明する。

2種以上のオレフィンモノマーの共重合体としては、エチレン-プロピレン共重合体が例示できる。オレフィンモノマーとオレフィンモノマー以外のモノマーとの共重合体としては、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等が例示できる。

本発明の微小粒子は、樹脂材料としてポリオレフィン及び／又はポリオレフィン共重合体以外の樹脂を含有しないことが好ましい。

[0011] <微小粒子表面の官能基>

微小粒子表面に存在する官能基としては、カルボキシル基、アミノ基、水酸基、スルホン酸基、及びグリシジル基よりなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましく、カルボキシル基及びアミノ基が特に好ましい。これらの官能基は微小粒子の用途に応じて選択することができる。

[0012] <官能基の導入>

前記項4)に記載した(1)〜(3)について順に詳述する。

官能基を導入する手段は種々の方法が採用される。一つの方法としては本発明者らが開発した熔融分相法を採用して磁性粒子を包含したポリオレフィンの微小粒子を作製した後に、表面グラフト重合法を採用する。表面グラフト重合法は、当業者に周

知の方法であり、粒子表面に発生させた重合開始点から、所望の官能基を有するモノマーを粒子表面にグラフト重合する。重合開始点は、微小粒子とモノマーとの共存下に $\gamma$ 線などを照射して発生させることができる。また、重合開始点を予め微小粒子表面に電子線照射等により発生させてからモノマーと接触させてグラフト鎖を成長させても良い。

グラフト重合に用いるモノマーの含量は、磁性粒子を包含したポリオレフィンの微小粒子に対して、1〜30重量%であることが好ましい。

官能基を有するモノマーとしては、アクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ビニルスルホン酸、スルホン酸を含有する共役ジエン系モノマー(1, 3-ブタジエン等)が例示できる。

なお、官能基を微小粒子表面に導入する方法として、エチル(メタ)アクリレート等の不飽和カルボン酸エステルを共重合したポリオレフィン共重合体を使用して微小粒子を形成した後に、アルカリ加水分解することにより粒子表面にカルボキシル基を生成させることができる。

[0013] 粒子表面に官能基を導入する他の方法としては、同じ溶融分相法を採用し、ポリオレフィン又はポリオレフィン共重合体に、所望の官能基を好ましくは分子末端に有する脂肪族炭化水素(好ましくは飽和のパラフィン;官能基結合脂肪族炭化水素)を混練し、分相させることで粒子表面に所望の官能基を導入することができる。官能基結合脂肪族炭化水素としては、炭素数(C)16〜22の、高級脂肪酸、高級アルコール、高級脂肪族アミン、各種金属石鹸等が好ましく使用される。

好ましい高級脂肪酸としては、ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ベヘン酸が例示できる。

好ましい高級アルコールとしては、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、オクタデカニルアルコール、ノナデカニルアルコールが例示できる。

好ましい高級脂肪族アミンとしては、オクタデシルアミン、(Z, Z)-9, 12-オクタデ

カジェニルアミン、オレイルアミンが例示できる。

ポリオレフィン(共重合体)に添加した、官能基を末端に有する脂肪族炭化水素は溶融分相過程でその炭化水素鎖部分がポリオレフィンと親和的に共存し、逆に末端のカルボキシル基等の官能基が分相した液成分(親水性)の方に引き寄せられるために所望の構造が実現する。

ポリオレフィンに混合溶融する官能基結合脂肪族炭化水素の含量は、ポリオレフィンに対して、1〜10重量%であることが好ましい。

- [0014] 粒子表面に官能基を導入するさらに他の方法としては溶融分相法を採用し、溶融分相させるポリマーとして、オレフィンと、所望の官能基を有するモノマーとの共重合体(グラフト重合体を含む。)を用いることで、磁性粒子を包含したポリオレフィン粒子の外側に所望の官能基を有するポリマーを存在させることができる。

官能基を有するモノマー(単量体)としては、アクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート等のグリシジル基含有モノマー、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルビニルエーテル等のヒドロキシル基含有モノマー、ビニルスルホン酸やスルホン酸を含有する共役ジエン系モノマー等が好ましい。

官能基を有するポリマーとしては、上記モノマーを共重合成分として有するポリオレフィン共重合体が好ましく使用できる。

オレフィンに共重合(グラフト共重合体を含む。)させる官能基を有するモノマーの量は、ポリオレフィンに対して1〜30重量%であることが好ましい。

オレフィンとしては、プロピレン、エチレン、メチルペンテン、1-ブテン、イソブチレン等が好ましく、プロピレン、エチレンがより好ましく、エチレンが特に好ましい。

官能基含有モノマーを共重合したポリオレフィンの具体例として、アクリル酸を1〜20重量%共重合したポリエチレンが挙げられる。

- [0015] 微小粒子表面の官能基は、好ましくは微小粒子形成後に、有機化学的手段により、他の官能基に変換することもできる。例えば、カルボキシル基を水素化アルミニウムリチウム等の還元剤で還元すると水酸基が得られる。水酸基を三酸化硫黄ピリジン錯

体等の酸化剤で酸化するとホルミル基が得られる。さらに、ホルミル基を還元的アミノ化反応によりアミノ基へと変換することができる。

- [0016] 本発明の微小粒子の平均粒子径は、 $0.5\mu\text{m}$ 乃至 $1,000\mu\text{m}$ であり、好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 乃至 $200\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 乃至 $100\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $10\mu\text{m}$ 乃至 $100\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $20\mu\text{m}$ 乃至 $50\mu\text{m}$ である。

本発明の微小粒子の粒子径分布は単分散でも多分散でも良いが、粒子径が揃った単分散であることが好ましい。多分散の粒径分布を有する微小粒子に、湿式分級法又は乾式分級法を適用して、所望の平均粒子径を有する微小粒子を得ることができる。

本発明の微小粒子の密度は、好ましくは $0.9$ 乃至 $1.5\text{g/cc}$ であり、より好ましくは $1.0$ 乃至 $1.1\text{g/cc}$ である。密度が前記範囲内であると、水系分散媒中で沈降しにくくなる。

本発明の微小粒子1コあたりの表面積は、好ましくは $7.5\times 10^{-13}$ 〜 $3\times 10^{-6}\text{m}^2$ であり、より好ましくは $3\times 10^{-10}$ 〜 $3\times 10^{-8}\text{m}^2$ であり、さらに好ましくは $6\times 10^{-10}$ 〜 $7.5\times 10^{-9}\text{m}^2$ である。

- [0017] <磁性粒子>

本発明で利用できる磁性粒子としては目的とする微小粒子のサイズより小さい粒子であればいかなるものも利用できる。磁性粒子を微小粒子に包含させる目的の一つは外部磁界により、微小粒子を各種化学環境下の微小領域で駆動し、分散、分離、回収、攪拌、混合、流速制御、バルブ操作などの単位操作を行うことにある。このような目的に使用される磁性粒子には、自発磁化を有する強磁性材料を用いることが好ましい。ここで、強磁性材料とは、フェロ磁性、フェリ磁性など自発磁化を有する磁性材料である。このような材料は金属、合金、金属間化合物、酸化物、金属化合物など多岐にわたる。また、本発明の磁性微小粒子の利用形態によっては残留磁化の少ない磁性材料が求められる。そのような用途には一般的に軟磁性を示す磁性材料が好適である。また、強磁性材料をナノオーダーのサイズにした超常磁性材料もさらに好ましい。超常磁性粒子のサイズとしては、 $5\sim 100\text{nm}$ が好ましく、 $10\sim 50\text{nm}$ がより好ましい。

磁性粒子の充填量は、用いるポリオレフィン系ポリマーや磁性材料の密度や自発磁化によるが、微小粒子の総重量に対し1〜50重量%が好ましく、10〜25重量%がより好ましく、10〜15重量%が特に好ましい。

- [0018] 金属材料としては遷移金属のFe、Ni、Coが代表的であるが、これらの金属との合金として、Fe-V、Fe-Cr、Fe-Ni、Fe-Co、Ni-Co、Ni-Cu、Ni-Zn、Ni-V、Ni-Cr、Ni-Mn、Co-Cr、Co-Mn、50Ni50Co-V、50Ni50Co-Cr系なども使用できる。これらのうち、飽和磁気モーメントの大きいFeや、Niを含む系が好ましく、Fe-Ni系が特に好ましい。飽和磁気モーメントの大きい材料を用いた場合、少ない充填量で上記目的を達成し、本発明の規定する密度の微小粒子が得られやすい。他の金属材料としては、希土類のGdおよびその合金が挙げられる。
- [0019] 金属間化合物としては、 $\text{ZrFe}_2$ 、 $\text{HfFe}_2$ 、 $\text{FeBe}_2$  の他、 $\text{REFe}_2$ 、( $\text{RE}=\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ )、 $\text{GdCo}_2$ などが挙げられる。また、 $\text{RECo}_5$  ( $\text{RE}=\text{Y}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Sm}$ )、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_{17}$ 、さらに、 $\text{Ni}_3\text{Mn}$ 、 $\text{FeCa}$ 、 $\text{FeNi}$ 、 $\text{Ni}_3\text{Fe}$ 、 $\text{CrPt}_3$ 、 $\text{MnPt}_3$ 、 $\text{FePd}$ 、 $\text{FePd}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{Pt}$ 、 $\text{FePt}$ 、 $\text{CoPt}$ 、 $\text{CoPt}_3$ 、 $\text{Ni}_3\text{Pt}$ などが挙げられる。
- [0020] 一方、酸化物としてはスピネル構造、ガーネット構造、ペロブスカイト構造、マグネトプランバイト構造などの結晶構造を有する磁性酸化物が使用できる。
- スピネル型の例として、 $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ )、 $\text{FeMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、などが挙げられる。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ はマグヘマイトと呼ばれる酸化鉄である。これは顔料として知られている $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (べんがら)とは異なり、比較的低密度(約3.6g/cc)で飽和磁気モーメントの大きい材料として知られており、本発明に用いる充填剤として特に好ましい。これらはいずれも軟磁性材料として知られているが、特に $\text{M}=(\text{Mn}, \text{Zn})$ 、 $(\text{Ni}, \text{Zn})$ すなわちマンガンジंकフェライト、ニッケルジंकフェライト等は残留磁化が少なく、磁性微小粒子の磁場による回収・分散操作特性が良好となる。
- [0021] ガーネット構造の酸化物としては、希土類鉄ガーネットが使用できる。一般式  $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  で表現したとき、 $\text{R}=\text{Y}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Lu}$ においてフェリ磁性を示すことが知られている。このうち、 $\text{Y}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Lu}$ などが飽和磁化が大きい点で好ましい。中でも、 $\text{Y}$ は密度が低く(5.17g/cc)特に好ましい。



[0022] マグネトプランバイト構造の酸化物としては、 $\text{MF}_{12}\text{O}_{19}$  ( $\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Pb}, \text{Ag}_{0.5}, \text{La}_{0.5}, \text{Ni}_{0.5}, \text{La}_{0.5}$ )、 $\text{M}_2\text{BaFe}_{16}\text{O}_{27}$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}, \text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}$ )、 $\text{M}_2\text{Ba}_{0.3}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$ )、 $\text{M}_2\text{Ba}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Fe}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}$ )などが挙げられる。

ペロブスカイト構造の酸化物としては $\text{RFeO}_3$  ( $\text{R}=\text{希土類イオン}$ )が挙げられる。

[0023] 他方、金属化合物としては、ホウ化物( $\text{Co}_3\text{B}, \text{CoB}, \text{Fe}_3\text{B}, \text{MnB}, \text{FeB}$ など)、Al化合物( $\text{Fe}_3\text{Al}, \text{Cu}_2\text{MnAl}$ など)、炭化物( $\text{Fe}_3\text{C}, \text{Fe}_2\text{C}, \text{Mn}_3\text{ZnC}, \text{Co}_2\text{Mn}_2\text{C}$ など)、珪化物( $\text{Fe}_3\text{Si}, \text{Fe}_5\text{Si}_3, \text{Co}_2\text{MnSi}$ など)、窒化物( $\text{Mn}_4\text{N}, \text{Fe}_4\text{N}, \text{Fe}_8\text{N}, \text{Fe}_3\text{NiN}, \text{F}_3\text{PtN}, \text{Fe}_2\text{N}_{0.75}, \text{Mn}_4\text{N}_{0.75}\text{Co}_{0.25}, \text{Mn}_4\text{N}_{0.5}\text{C}_{0.5}, \text{Fe}_4\text{N}_{1-x}\text{C}_x$ など)の他、リン化物、ヒ素化合物、Sb化合物、Bi化合物、硫化物、Se化合物、Te化合物、ハロゲン化合物、希土類元素なども使用できる。

その他の磁性材料は、近角聰信著「強磁性体の物理」裳華房(S58. 4第4版)に記載されている。

一方、超常磁性体としては強磁性材料を数nmから数十nmサイズの粒子として得られるものであればいかなるものも使用できる。特に、マグネタイト等のナノ粒子が好ましい。具体的には、5〜100nmのナノ粒子が好ましく、10〜50nmのナノ粒子がより好ましく使用される。

[0024] 本発明の微小粒子の用途としては、診断薬担体、細胞分離担体、細胞培養担体、核酸分離精製担体、蛋白分離精製担体、固定化酵素担体、固定化触媒担体、ドラッグデリバリー担体、マイクロ流路中での反応媒体、磁性トナー、磁性インク、磁性塗料などが挙げられる。

## 実施例

[0025] 以下に実施例を示すが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、以下の実施例における表面に官能基を有する磁性微小粒子の評価は以下の方法によった。

### <粒子径>

微小粒子サンプルの光学顕微鏡写真を撮影し、これに1mm方眼のグリッドを重ねて無作為に抽出した100〜150個の粒子について測定し、90%を含む粒子径の範

囲を求めた。

<密度>

微小粒子サンプルを乾燥した後、ヘリウム置換ピクノメーターを用いて10回測定し最後の3回の測定値の平均値をもってサンプルの密度とした。

<樹脂および微小粒子表面の官能基の同定>

微小粒子サンプルを乾燥させた後、拡散反射赤外吸収スペクトルの測定により樹脂の同定を行った。また、表面官能基についても上記スペクトルからその有無を判定した。

<磁気応答性>

微小粒子0.1gのサンプルを10ccのポリ容器中5ccの水に分散し、永久磁石を用いて容器の外から磁場(約50kA/m)を印加したとき磁性樹脂粒子が数秒以内に容器の壁に引き寄せられ、かつ磁石を取り除いたときに粒子が凝集せずに元の状態に分散した場合を良好とした。

[0026] (実施例1)

密度0.91のポリプロピレン850gにあらかじめ親油化処理をしたマンガンジंकフェライト粒子(粒子径:0.13 $\mu$ m)を、最終的に得られる微小粒子の総重量に対して5、10、15、20、25、30、又は50重量%となるように加え、さらにポリエチレングリコール1.5kg(P20000:P10000=1:1混合物、三洋化成株式会社製)を分散媒として用いて、2軸型の加圧混練機中で190℃に加熱しながら混合し、展開溶媒である水に投入した。この溶融分相法によりマンガンジंकフェライト含有ポリプロピレン微小粒子を得た。

ついで粒子表面に約10重量%のアクリル酸を表面グラフト重合させた。その後湿式篩いを用いて分級し、得られた微小粒子の粒子径、比重、樹脂の同定、官能基の有無、及び磁気応答性を評価した。なお、磁性粒子の含有量が20重量%の場合については種々製造条件を変えて粒子径の異なる微小粒子を作製し、同様な評価を行った。これらの結果を表1に示す。また、比較例としてグラフト重合を行わなかった微小粒子についても評価し同表に示した。

[0027] [表1]

磁性粒子の 含有量 (W t %)	粒子径 ( $\mu$ m)	密度 (g/cc)	樹脂	官能基 の有無	磁気応答性
5	35～45	0.94	PP	有	やや弱く、浮き上りあり
10	35～45	0.99	PP	有	やや弱く、浮き上りあり
15	35～45	1.03	PP	有	良好
20	10～20	1.08	PP	有	良好
20	35～45	1.08	PP	有	良好
20	50～100	1.08	PP	有	良好
20	150～200	1.08	PP	有	良好
25	35～45	1.10	PP	有	良好
30	35～45	1.20	PP	有	良好、やや沈降しやすい
50	35～45	1.50	PP	有	良好、やや沈降しやすい
20 (比較例)	35～45	1.08	PP	無	良好

PP：ポリプロピレン

以上の実施例から、いずれの場合も本発明の目的を満たすものであるが、密度として1.03～1.10g/ccの場合に良好な磁気応答性が見られることが分かる。

[0028] (実施例2)

実施例1においてグラフト重合を行う代りにポリプロピレン原料中に重量で1%、5%、及び10%のステアリン酸を混合し、マンガンジंकフェライトを17重量%含む組成で同様に熔融分相法により磁性粒子含有微小粒子を作製した。評価の結果、粒子径はいずれも10～50 $\mu$ mであり、密度は1.03～1.06g/ccであった。また、微小粒子はポリプロピレンを主成分とし、粒子表面の官能基としてカルボキシル基を有していることが認められ、磁気応答特性も良好であった。

[0029] (実施例3)

実施例1において後処理のグラフト重合を行う代りに、ポリプロピレンをエチレンアクリル酸共重合体(アクリル酸8%)(ニュクレル N1108、三井・デュポンポリケミカル株式会社製)に代え、マンガンジंकフェライトを15重量%含む組成で同様に熔融分相法により磁性粒子含有微小粒子を作製した。評価の結果、粒子径は10～50 $\mu$ mであり、密度は1.07g/ccであった。また、微小粒子はポリエチレンを主成分とし、粒子表面の官能基としてカルボキシル基を有することが認められ、磁気応答特性も良好であった。

[0030] (実施例4)

実施例1においてマンガンジंकフェライトの代わりに、種々の磁性材料を各々17%添加して同様に磁性粒子含有微小粒子を作製した。評価の結果を表2に示した。

[0031] [表2]

磁性材料(粒子径)	磁性樹脂 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	密度 ( $\text{g/cc}$ )	樹脂の 同定	官能基の 有無	磁気応答性
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (10nm)	35~45	1.05	PP	有	良好
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0.14 $\mu\text{m}$ )	35~45	1.04	PP	有	良好
$(\text{NiZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ (1.0 $\mu\text{m}$ )	35~45	1.06	PP	有	良好
鉄 (1-2 $\mu\text{m}$ )	35~45	1.08	PP	有	良好

PP: ポリプロピレン

[0032] (実施例5)

実施例2において、ステアリン酸の代わりにオクタデシルアミンを用いた他は同条件で微小粒子を作製した。評価の結果、粒子径は10~50  $\mu\text{m}$ であり、密度は1.03~1.06  $\text{g/cc}$ であった。また、微笑粒子はポリプロピレンを主成分とし、粒子表面の官能基としてアミノ基を有することが認められ、磁気応答特性も良好であった。

## 請求の範囲

- [1] 少なくとも1種のポリオレフィン又はポリオレフィン共重合体および少なくとも1種の磁性材料を含み、  
密度が0.9乃至1.5g/ccであり、  
平均粒子径が0.5  $\mu$ m乃至1000  $\mu$ mの略球状粒子であって、  
該粒子表面に官能基を有することを特徴とする  
微小粒子。
- [2] ポリオレフィンがポリプロピレン及び／又はポリエチレンであり、ポリオレフィン共重合体がプロピレンの共重合体及び／又はエチレンの共重合体である請求項1記載の微小粒子。
- [3] 官能基が、カルボキシ基、アミノ基、水酸基、スルホン酸基、及びグリシジル基よりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1又は2記載の微小粒子。
- [4] 官能基が、  
(1)粒子に表面グラフト重合されたグラフトポリマー中の官能基、  
(2)粒子中に混練され粒子表面に存在する脂肪族炭化水素に結合した官能基、  
又は  
(3)ポリオレフィン共重合体の主鎖に共重合された単量体中の官能基である請求項3記載の微小粒子。
- [5] 平均粒子径が1.0  $\mu$ m乃至100  $\mu$ mである請求項1乃至4いずれか1つに記載の微小粒子。
- [6] 密度が1.0乃至1.1g/ccである請求項1乃至5いずれか1つに記載の微小粒子。
- [7] 磁性材料が軟磁性材料である請求項1乃至6いずれか1つに記載の微小粒子。
- [8] 磁性材料が超常磁性体である請求項1乃至7いずれか1つに記載の微小粒子。
- [9] 軟磁性材料がマンガンジंकフェライト及び／又はニッケルジंकフェライトである請求項7記載の微小粒子。
- [10] 磁性材料の含有量が、微小粒子の総重量に対し10乃至25重量%である請求項1乃至9いずれか1つに記載の微小粒子。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015887

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08J3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08J3/12-3/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-96200 A (Sumitomo Electric Fine Polymer Inc.), 03 April, 2003 (03.04.03), Claim 1; Par. No. [0006] & WO 03/28911 A1	1-10
A	JP 61-174229 A (Kabushiki Kaisha Technology Resources Inc.), 05 August, 1986 (05.08.86), Page 1, lower left column, line 6 to lower right column, line 3; page 2, upper right column, line 7 to lower left column, line 1 (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 November, 2004 (24.11.04)

Date of mailing of the international search report

14 December, 2004 (14.12.04)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08J 3/12

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08J 3/12- 3/16

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-96200 A (住友電工ファインポリマー株式会社) 2003.04.03、【請求項1】、段落【0006】 &WO 03/28911 A1	1-10
A	JP 61-174229 A (株式会社テクノロジー・リソーシズ・インコーポレーテッド) 1986.08.05、第1頁左下欄第6行-同頁右下欄第3行、第2頁右上欄第7行-同頁左下欄第1行 (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.11.2004

国際調査報告の発送日

14.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456